

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P. V. n° 992.141

N° 1.417.388

SERVICE

Classification internationale :

C 01 b

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**Purification de l'acide chlorhydrique.**

Société dite : HOOKER CHEMICAL CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 21 octobre 1964, à 14<sup>h</sup> 51<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 4 octobre 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 46 de 1965.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 octobre 1963, sous le n° 317.482, aux noms de MM. David, S. ROSENBERG et Edward A. BELMORE.)

La présente invention concerne un procédé pour le traitement de l'acide chlorhydrique gazeux, et plus particulièrement un procédé perfectionné pour la purification de l'acide chlorhydrique gazeux.

L'acide chlorhydrique est un produit chimique industriel important utilisé pour la préparation de nombreuses matières utiles comme le chlorure de vinyle, le néoprène, le chlorhydrate de caoutchouc, etc. Pour de nombreux usages, il est avantageux que l'acide chlorhydrique soit pratiquement exempt d'impuretés, et en particulier de celles qui pourraient avoir un effet défavorable sur le produit préparé.

Une source industrielle importante d'acide chlorhydrique est le sous-produit gazeux obtenu dans divers processus chimiques. Par exemple, l'anhydride silicique et le bioxyde de titane peuvent se préparer par hydrolyse de leurs tétrachlorures respectifs, avec formation d'acide chlorhydrique comme sous-produit. D'une façon similaire, actuellement la source peut-être la plus importante d'acide chlorhydrique obtenu comme sous-produit est constituée par les gaz résiduels obtenus dans la chloration par substitution de composés organiques.

Une grande partie de cet acide chlorhydrique obtenu comme sous-produit, ainsi que de l'acide chlorhydrique obtenu par des procédés comme la combinaison directe de l'hydrogène et du chlore ou par la réaction du chlorure de sodium avec l'acide sulfurique, contient des impuretés qui peuvent être indésirables dans des procédés de production qui utilisent l'acide chlorhydrique. En général, toutefois, les impuretés les plus gênantes sont celles trouvées dans les gaz résiduels provenant des opérations de chloration organiques. Bien que le procédé de l'invention soit particulièrement applicable à la purification de l'acide chlorhydrique obtenu comme sous-produit dans ces chlorations orga-

niques, il ne doit pas être considéré comme limité à ces applications et peut être utilisé pour la purification d'acide chlorhydrique impur provenant de nombreuses sources. Par commodité, toutefois, le procédé de la présente invention sera décrit ci-après en se référant particulièrement à l'acide chlorhydrique obtenu comme sous-produit dans ces chlorations organiques.

De nombreuses chlorations organiques exigent un excès de chlore pour qu'on obtienne une vitesse de réaction suffisante ou le type et le degré désirés de conversion. Ce chlore en excès se retrouve souvent dans les gaz résiduels avec l'acide chlorhydrique. De plus, ces gaz résiduels de chloration peuvent aussi contenir des quantités variables d'impuretés organiques, suivant le procédé particulier dont il s'agit. Le chlore est une impureté gênante dans de nombreux procédés utilisant l'acide chlorhydrique car il est corrosif, toxique, et joue le rôle d'agent oxydant. Les composés organiques sont indésirables parce qu'ils peuvent polluer le produit final ou lui donner une odeur ou une toxicité gênantes. En conséquence, les spécifications concernant la pureté de l'acide chlorhydrique utilisé dans la synthèse chimique sont devenues de plus en plus sévères et strictes, entraînant la nécessité de procédés perfectionnés pour purifier l'acide chlorhydrique.

Dans le passé, il y a eu de nombreuses tentatives pour résoudre le problème de purification de l'acide chlorhydrique, et en particulier de l'acide chlorhydrique obtenu comme sous-produit, mais aucune de ces tentatives n'a été complètement couronnée de succès d'un point de vue pratique et économique. Un procédé qui a été utilisé est l'absorption de l'acide chlorhydrique dans l'eau pour former de l'acide muriatique. Toutefois, cette absorption n'est pas complètement sélective, et l'acide muria-

tique ainsi produit peut contenir diverses quantités d'impuretés dissoutes. Dans le cas de gaz résiduels de chloration, ces impuretés peuvent comprendre du chlore dissous et des impuretés organiques. Bien que la concentration du chlore dans l'acide muriatique ainsi produit puisse être réduite à de bas niveaux en injectant de l'air ou en faisant bouillir la solution, ces techniques sont toutes deux gênantes et exigent l'utilisation d'un matériel coûteux résistant à la corrosion. De plus, des quantités appréciables de l'acide chlorhydrique peuvent aussi être chassées avec le chlore. En outre, des quantités assez petites seulement des impuretés organiques sont généralement éliminées par ces techniques, de sorte qu'un traitement supplémentaire est nécessaire pour une élimination pratiquement complète, comme l'adsorption sur du charbon activé, traitement qui est à la fois ennuyeux et coûteux. Par conséquent, et compte tenu de plus du fait que ce procédé ne donne pas un acide chlorhydrique anhydre, qui a une plus grande utilité, cette méthode ne s'est pas révélée satisfaisante en général.

Il y a lieu de noter que l'expression « acide muriatique » est utilisée ici comme désignant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. De plus, l'expression « acide chlorhydrique » désigne une matière pratiquement anhydre, à l'état gazeux ou liquide, qui peut contenir des impuretés organiques ou inorganiques comprenant d'assez petites quantités d'eau.

Une autre méthode pour obtenir un acide chlorhydrique anhydre d'une grande pureté fait intervenir la désorption de HCl à partir d'une solution purifiée d'acide muriatique contenant plus d'environ 20 moles pour cent d'acide chlorhydrique. Dans cette méthode, la solution d'acide muriatique est chauffée et il se dégage de l'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à ce que le titre de la solution se rapproche de 20 % de HCl, ce qui est le titre du mélange bouillant à température constante. L'acide muriatique usé est ensuite renvoyé à un système d'absorption pour être enrichi en acide chlorhydrique, complétant ainsi le cycle. Bien que des systèmes de ce type soient en service, ils sont généralement encombrants et compliqués. De plus, l'acide chlorhydrique gazeux dégagé contient de l'eau qui doit être éliminée, comme par condensation ou absorption, pour qu'on obtienne le produit anhydre désiré. Par conséquent, dans cette méthode, les frais d'installation sont élevés et il faut des réservoirs, pompes, absorbeurs, alambics et autres appareils auxiliaires coûteux résistant aux acides, dont l'entretien et l'utilisation reviennent cher.

D'autres méthodes ont été suggérées dans lesquelles on utilise des solvants organiques plutôt que l'eau comme milieu absorbant. Dans ces systèmes, les impuretés sont absorbées d'une façon préférentielle dans le solvant organique,

laissant un HCl gazeux purifié. Ces méthodes présentent l'inconvénient, toutefois, d'exiger le pompage, l'ébullition, la condensation, le refroidissement et le stockage de grandes quantités de solvants relativement coûteux. De plus, des quantités corrosives d'acide muriatique ont tendance à se former et à s'accumuler dans le système, à moins qu'on ne prenne des précautions extrêmes pour exclure l'eau du système et pour éliminer les matières corrosives.

D'autres systèmes utilisant des adsorbants solides pour éliminer les impuretés présentes dans l'acide chlorhydrique ont été suggérés aussi. Dans ces systèmes, toutefois, à moins que les quantités de ces impuretés dans le gaz formé comme sous-produit soient très petites, les grandes quantités d'adsorbant nécessaire rendent ces systèmes trop coûteux pour un usage général. Bien qu'on puisse utiliser une régénération de l'adsorbant pour réduire le prix de revient, ceci augmente beaucoup la complexité du procédé, le rendant très ennuyeux à mettre en œuvre. Par conséquent, ces méthodes ne sont généralement économiques que si on les utilise seulement pour éliminer les traces finales d'impuretés d'un acide chlorhydrique qui a été purifié au préalable par des moyens moins coûteux.

Ainsi, jusqu'à présent, il existe un besoin non satisfait d'un système simple, compact et économique produisant un acide chlorhydrique anhydre purifié, en particulier à partir de sous-produits gazeux, et pouvant utiliser une installation réalisée au moyen de matériaux de construction peu coûteux et facilement disponibles.

Ce besoin est satisfait grâce au procédé de la présente invention, procédé qui peut être utilisé pour purifier l'acide chlorhydrique obtenu de nombreuses sources.

Le dessin annexé donné à titre d'exemple non limitatif est un diagramme de circulation schématique d'un mode de mise en œuvre du procédé perfectionné de purification de l'acide chlorhydrique de la présente invention.

Dans le procédé de purification perfectionné de la présente invention, l'acide chlorhydrique gazeux contenant des impuretés condensables et/ou liquéfiables, comme de l'eau et des composés organiques et inorganiques réactifs, est traité pour éliminer la quasi-totalité de l'eau du HCl gazeux et au moins la portion des composés organiques et inorganiques qui se solidifiera par compression ultérieure du HCl gazeux à une pression de liquéfaction. Le gaz ainsi traité est ensuite comprimé à une pression de liquéfaction convenable, avantageusement au moins trois atmosphères environ, et il est introduit dans une zone de fractionnement, dans laquelle il est mis en contact à contre-courant avec de l'acide chlorhydrique liquide tandis que des conditions de reflux

sont maintenues dans la zone de fractionnement. Une fraction liquide contenant des impuretés à point d'ébullition plus élevé que celui de HCl est enlevée d'une façon à peu près continue de la partie inférieure de la zone de fractionnement et un produit acide chlorhydrique purifié, pratiquement exempt d'impuretés bouillant à des hauteurs températures, est recueilli de la partie supérieure de la zone. Le produit acide chlorhydrique purifié peut être recueilli sous la forme d'un gaz, ou il peut être liquéfié ou condensé. La liquéfaction du produit acide chlorhydrique peut être avantageuse pour réaliser une purification supplémentaire de l'acide chlorhydrique gazeux, comme par exemple quand des quantités appréciables d'impuretés non condensables et/ou d'impuretés ayant un point d'ébullition au-dessous de celui de l'acide chlorhydrique sont présentes.

Des exemples non limitatifs des impuretés qui peuvent être séparées de HCl gazeux par le procédé de la présente invention sont l'eau ; le chlore ; des hydrocarbures aliphatiques inférieurs halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le trichloréthylène, l'hexachloro-éthane, le pentachloro-éthane, le perchloro-éthylène, l'hexachlorobutadiène, ainsi que d'autres analogues halogénés ; des hydrocarbures alicycliques halogénés, comme l'hexachlorocyclopentadiène, l'octachlorocyclopentène et les composés du même genre ; des composés aromatiques comme l'hexachlorobenzène ; des composés inorganiques comme le chlorure de nickel, le chlorure de fer, le tétrachlorure de titane, le tétrachlorure de silicium et d'autres halogénures métalliques, et les composés du même genre. De plus, le présent procédé s'est révélé particulièrement utilisable pour la purification du HCl obtenu comme sous-produit dans des opérations de fluoration pour la production de composés fluoro-chlorés mixtes. En raison du HF contenu dans ce HCl obtenu comme sous-produit, on a trouvé que le présent procédé est à peu près le seul utilisable industriellement pour séparer le HF et le HCl.

Plus précisément, le procédé de la présente invention comprend les opérations suivantes : 1° traitement préalable du HCl gazeux brut pour enlever l'eau et les autres impuretés qui peuvent avoir un effet nuisible sur le reste de la purification du procédé ; 2° compression du HCl partiellement purifié à une pression de liquéfaction ; et 3° distillation fractionnée du HCl comprimé pour qu'on obtienne un produit HCl purifié. En ce qui concerne d'abord l'opération de traitement préalable, comme on l'a indiqué ci-dessus, l'acide chlorhydrique et en particulier l'acide chlorhydrique obtenu comme sous-produit, peut contenir des impuretés comme l'eau et des composés organiques

et/ou inorganiques réactifs et/ou solides qui doivent être éliminés, ou du moins réduits à de bas niveaux avant que les deux autres opérations de traitement de la présente invention puissent être effectuées. Il y a lieu de noter que quand la seule impureté présente dans l'acide chlorhydrique en quantités appréciables est le chlore, le traitement préalable de l'acide chlorhydrique peut n'être pas nécessaire avant la compression et le fractionnement. Comme on l'expliquera plus en détail ci-après, toutefois, la présence de chlore limite la température maximale admissible dans une partie quelconque du système à 150 °C environ, du moins si on doit utiliser de l'acier doux comme matière principale pour la construction des éléments du système. A ce propos, il y a lieu de noter qu'un avantage important du présent procédé est que l'acier doux peut être utilisé pour la construction de la quasi-totalité des éléments du système, contrairement aux procédés de la technique antérieure qui exigeaient l'utilisation de matériaux de construction coûteux et souvent fragiles pour résister aux conditions corrosives rencontrées dans ces procédés antérieurs.

On a trouvé que l'une des impuretés les plus gênantes dans l'acide chlorhydrique, du moins en ce qui concerne l'effet nuisible sur les appareils en acier, est l'eau. Par conséquent, il est important qu'avant la compression à la pression de liquéfaction, l'acide chlorhydrique gazeux soit traité de façon à réduire sa teneur en eau à une proportion maximale d'environ 100 parties par million, et de préférence à moins de 50 parties par million. De nombreuses méthodes utilisables pour effectuer cette élimination désirée de l'eau de l'acide chlorhydrique gazeux seront évidentes pour les hommes de l'art. Par exemple, l'acide chlorhydrique gazeux peut être mis en contact avec un adsorbant solide, comme du gel de silice, du gel d'alumine, un tamis moléculaire, etc., pour effectuer l'élimination de l'eau. Quand ces adsorbants deviennent saturés de l'eau enlevée au HCl gazeux, ils peuvent être réactifs par chauffage, et ainsi ils peuvent être réutilisés pour de nombreux cycles. Dans une autre méthode, l'acide chlorhydrique gazeux est mis en contact avec un réactif chimique qui se combinera avec l'eau. Des réactifs typiques sont ceux qui forment un hydrate, comme l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, etc., ou on peut utiliser un réactif qui forme avec l'eau un sous-produit inoffensif, comme des réactifs comprenant des chlorures d'acides, le chlorure de thionyle, etc. Quand on utilise des réactifs qui forment un hydrate, ils peuvent être réactifs par chauffage d'une manière similaire à l'adsorbant solide. Quand les réactifs utilisés sont ceux qui forment des sous-produits inoffensifs, on peut se débarrasser des sous-produits formés.

Comme autre variante, l'eau présente dans l'acide chlorhydrique peut être éliminée en refroidissant le gaz pour former une phase aqueuse condensée qui est ensuite séparée du HCl gazeux. Diverses méthodes peuvent être utilisées pour effectuer le refroidissement désiré du gaz, ces méthodes comprenant de nombreuses techniques d'échange de chaleur par contact direct et indirect. Comme la température à laquelle l'acide chlorhydrique est refroidi dépendra, en partie au moins, de la pression à laquelle le gaz est manipulé, il peut être avantageux d'effectuer le refroidissement du gaz sous pression, par exemple d'environ 1 à environ 4 atmosphères. Ceci non seulement rend possible de condenser l'eau présente comme impurété dans le HCl à une température plus élevée, réduisant ainsi l'équipement de réfrigération nécessaire, mais constitue aussi un étage de compression initial pour l'acide chlorhydrique qui doit être finalement comprimé à la pression de liquéfaction. L'eau condensée dans le HCl gazeux peut être ensuite enlevée par diverses méthodes, comme par exemple par précipitation électrostatique, en faisant passer le gaz à travers un appareil d'enlèvement des buées, etc.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, les impuretés organiques et inorganiques autres que l'eau peuvent être éliminées aussi de l'acide chlorhydrique dans cette opération de traitement préalable. En général, il est avantageux d'enlever la quasi-totalité des impuretés organiques ou inorganiques qui peuvent former des matières solides dans le système de compression ultérieur et qui peuvent aussi avoir un effet nuisible sur les opérations ultérieures de purification. L'élimination des substituants organiques peut s'effectuer en refroidissant le HCl gazeux de façon à condenser les impuretés et en séparant ensuite la matière condensée du gaz. Dans certains cas, on a trouvé avantageux pour enlever ces matières organiques et inorganiques de laver l'acide chlorhydrique gazeux au moyen d'un liquide de lavage bouillant à haute température, comme les composés organiques bouillant à haute température. Dans ces cas, on a trouvé que les effets avantageux du refroidissement et du lavage peuvent être obtenus en utilisant un liquide de lavage refroidi ou réfrigéré.

La méthode préférée pour enlever à la fois les impuretés organiques et inorganiques, y compris l'eau, dans l'opération de traitement préalable du gaz, consiste à refroidir le gaz pour condenser les impuretés avec élimination ultérieure de ces impuretés condensées, de préférence en faisant passer le gaz à travers un appareil d'enlèvement des buées. Comme cette méthode est applicable pour enlever à la fois l'eau et les impuretés organiques et inorganiques, il est généralement avantageux qu'

l'élimination de ces impuretés soit effectuée simultanément, dans une opération unique de condensation et d'enlèvement des buées, plutôt que successivement. De cette manière, le nombre d'opérations séparées à effectuer dans cette partie traitement préalable du procédé est réduit, avec la simplification résultante du procédé et la réduction de prix de revient correspondante.

Dans l'exécution de l'opération de traitement préalable préférée de la présente invention, le HCl gazeux brut, contenant des quantités assez petites d'impuretés organiques comme le tétrachlorure de carbone, le trichloréthylène, le perchloroéthylène, l'hexachlorobutadiène, l'hexachlorocyclopentadiène, l'octachlorocyclopentène, l'hexachlorobenzène, l'hexachloroéthane, le pentachloroéthane, des substances inorganiques comme le chlore, les silicates d'aluminium et de magnésium, des halogénures métalliques, comme les chlorures métalliques, etc., est introduit dans un compresseur dans lequel il est comprimé à une pression comprise entre environ 1 et environ 4,2 kg/cm<sup>2</sup>. De préférence, le gaz est comprimé à une pression comprise entre environ 2,1 et environ 3,2 kg/cm<sup>2</sup>, par exemple à une pression de 2,4 à 2,8 kg/cm<sup>2</sup>. Pour cette compression, de nombreux types différents de compresseurs se sont révélés utilisables. Par exemple, d'excellents résultats ont été obtenus en utilisant un compresseur du type turbine Nash. Quand on utilise un tel compresseur, toutefois, il est avantageux que le liquide d'étanchéité utilisé ne soit pas un liquide qui ajoutera des impuretés au HCl gazeux que l'on comprime. Bien que de nombreux liquides d'étanchéité différents puissent être utilisés, l'acide sulfurique concentré s'est révélé particulièrement utilisable en ce que non seulement il n'ajoute pas d'impuretés au HCl gazeux, mais de plus il agit comme agent de dessiccation pour aider à l'élimination de toute vapeur d'eau présente dans le gaz. On se rendra compte, évidemment, que d'autres liquides d'étanchéité peuvent être utilisés dans le compresseur du type à turbine Nash, ou qu'on peut utiliser des compresseurs autres que ceux du type à turbine Nash.

Le HCl gazeux ainsi comprimé, toujours sous les pressions indiquées ci-dessus, est ensuite refroidi suffisamment pour effectuer la condensation de la majeure partie des impuretés autres que le chlore présentes dans le HCl gazeux. En général, le gaz est refroidi à une température comprise entre environ 10°C et environ -10°C. De ce point de vue, on a trouvé avantageux que le gaz ne soit pas refroidi à une température nettement au-dessous de -15°C environ, car dans certains cas il s'est produit un engorgement de l'appareil lors de l'utilisation de ces températures extrêmement

basses. On pense qu'une partie de cet engorgement peut être attribuée à la formation d'un hydrate solide de l'acide chlorhydrique qui se forme aux températures plus basses que  $-15^{\circ}\text{C}$  environ. Par conséquent, il est préférable que le HCl gazeux soit refroidi à une température comprise entre environ 0 et environ  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Ce refroidissement peut s'effectuer en utilisant diverses méthodes. Par exemple, on peut utiliser des méthodes d'échange indirect de chaleur dans lesquelles on fait passer le gaz en contact avec une surface refroidie, comme des serpentins de refroidissement dans lesquels on fait circuler un fluide de refroidissement. En variante, l'acide chlorhydrique gazeux brut comprimé peut être refroidi par réfrigération par contact direct, comme par exemple en le faisant passer à travers une tour garnie en contact à contre-courant avec un milieu liquide de refroidissement. De nombreux types différents de milieux de refroidissement peuvent être utilisés, pourvu qu'ils ne polluent pas l'acide chlorhydrique gazeux avec lequel ils sont en contact. Par exemple, des matières organiques bouillant à haute température, comme celles qui sont condensées à partir du courant gazeux d'acide chlorhydrique qu'on traite, peuvent être refroidies par de nombreux moyens commodes, comme par exemple en les faisant passer en contact avec un serpent de réfrigération, après quoi elles sont mises en contact à contre-courant avec le courant de HCl gazeux à purifier pour effectuer son refroidissement et la condensation des impuretés dans le courant de gaz. De cette manière, ou en utilisant d'autres techniques de refroidissement équivalentes, la quasi-totalité de l'eau et des impuretés organiques bouillant à haute température ainsi qu'une fraction importante des impuretés organiques bouillant à basse température et des impuretés inorganiques sont condensées ou solidifiées dans le courant de gaz sous la forme d'un brouillard.

Une fois que le brouillard d'impuretés s'est formé dans l'acide chlorhydrique gazeux, le gaz toujours sous la pression indiquée ci-dessus est soumis à un traitement supplémentaire pour séparer le brouillard d'impuretés du gaz. Ici encore, de nombreuses méthodes différentes sont utilisables pour effectuer l'élimination du brouillard du gaz. Par exemple, l'acide chlorhydrique gazeux contenant le brouillard d'impuretés peut être passé à travers des précipitateurs électrostatiques, des appareils d'enlèvement des buées du type mécanique, tels que des cyclones, des appareils d'enlèvement des buées du type à collision, comme ceux utilisant des tapis ou tampons de diverses matières fibreuses comme les fibres de verre, les fibres céramiques, les fibres de silicate d'aluminium, des fibres métalliques, des fibres de matières

plastiques, etc. Pour la simplicité de l'opération, on a trouvé que le brouillard d'impuretés dans le courant de HCl gazeux est de préférence enlevé en utilisant un dispositif d'enlèvement des buées du type à collision, comme un dispositif utilisant un tampon filtrant de fibres de silicate d'aluminium. En opérant de cette manière, la teneur en eau du HCl gazeux qu'on traite est réduite au-dessous d'environ 100 parties par million, et généralement au-dessous d'environ 50 parties par million, en volume. De plus, des quantités notables des impuretés organiques bouillant à haute température, comme les butadiènes chlorés, cyclopentadiènes, cyclopentènes, benzènes, etc., sont aussi éliminées. Bien que des quantités appréciables de certaines matières organiques bouillant à basse température, comme le trichloréthylène, le perchloroéthylène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, etc., puissent être éliminées aussi, comme on l'expliquera plus en détail ci-après, il est avantageux qu'au moins un peu de ces matières organiques reste dans le gaz, car leur présence s'est révélée avoir des effets favorables durant le traitement ultérieur du gaz. Par conséquent, on a trouvé avantageux que le HCl gazeux obtenu par cette opération de compression partielle, de refroidissement et d'enlèvement des buées contienne de telles matières organiques bouillant à basse température à raison d'au moins environ vingt fois le volume de toute eau restant dans le gaz, par exemple environ 0,1 % du poids du HCl gazeux. Des quantités notablement supérieures de ces matières organiques bouillant à basse température peuvent être présentes dans la composition, par exemple des quantités allant jusqu'à environ 5 % du poids du HCl gazeux. En raison des effets avantageux obtenus quand de telles quantités de ces matières organiques bouillant à basse température sont présentes dans le HCl gazeux durant les traitements ultérieurs, quand le gaz ne contient pas ces matières organiques à raison d'au moins la quantité minimale d'environ 0,1 % en poids, il peut être avantageux d'ajouter ces matières au gaz avant les traitements ultérieurs de purification.

Une fois terminée l'opération de traitement préalable décrite ci-dessus, le gaz est comprimé à une pression de liquéfaction convenable, comprise de préférence entre environ 3 et environ 30 atmosphères, l'intervalle d'environ 15 à environ 20 atmosphères étant particulièrement préféré. Comme on l'a indiqué ci-dessus, il est avantageux que la température de l'acide chlorhydrique gazeux ne dépasse pas  $150^{\circ}\text{C}$  environ, et de préférence qu'elle soit au-dessous de  $130^{\circ}\text{C}$  environ durant tout le processus de purification. Comme une quantité de chaleur appréciable est fournie au gaz durant sa compression, il est avantageux que la tempéra-

ture du gaz au moment où on commence la compression soit aussi basse que possible afin de réduire au minimum, dans toute la mesure possible, le refroidissement nécessaire durant l'opération de compression. En conséquence, il est préférable que la température du HCl gazeux, au moment où on commence la compression, ne soit pas notablement supérieure à la température du gaz au moment de l'opération de condensation et d'enlèvement des buées, c'est-à-dire 0°C environ. Il y a lieu de noter, toutefois, que de si basses températures du gaz au début de l'opération de compression ne sont pas essentielles et que des températures notablement plus élevées que 0°C, par exemple des températures allant jusqu'à 20 ou 30°C ou même au-delà, peuvent être utilisées tant qu'un refroidissement suffisant du gaz durant la compression est effectué de façon à maintenir le gaz à une température qui est de préférence au-dessous de 150°C environ, et en particulier au-dessous de 130°C.

En ce qui concerne la méthode et les appareils de compression qu'on utilise, il y a lieu de noter qu'ils peuvent être de divers types convenables. Par exemple, le compresseur peut être un compresseur à piston, centrifuge, radial, etc., le type particulier utilisé dépendant de l'échelle de l'opération, de la pression désirée et d'autres facteurs du même genre. De préférence, et en particulier quand la pression à laquelle le gaz est comprimé est comprise entre environ 15 à 20 atmosphères, on peut utiliser un compresseur à piston. Il doit y avoir un nombre suffisant d'étages de compression, avec refroidissement entre les étages de façon à maintenir le gaz au-dessous de la limite maximale de température. En général, on a trouvé que des résultats satisfaisants sont obtenus en utilisant un compresseur à deux étages dans lequel le gaz est comprimé entre environ 2,5 et environ 7,7 kg/cm<sup>2</sup> dans le premier étage et jusqu'à environ 18,3 kg/cm<sup>2</sup> dans le second étage. Avec un tel compresseur, le refroidissement du gaz peut être réalisé en utilisant de nombreux types différents d'appareils de refroidissement, comme par exemple un appareil de refroidissement intermédiaire à calandre et tubes, ou un appareil du même genre. Dans un mode de mise en œuvre particulier du procédé de la présente invention, on a trouvé avantageux d'effectuer le refroidissement du gaz après le second étage de compression par contact indirect du gaz avec le produit HCl purifié détendu en utilisant un échangeur de chaleur du type à calandre et tubes.

En ce qui concerne la température maximale du gaz, en particulier dans la partie compression du procédé, comme on l'a indiqué ci-dessus, le HCl gazeux est maintenu à une température au-dessous de 150°C environ, et de préférence au-dessous de 130°C environ. A

des températures du gaz nettement au-dessus de ces valeurs, on a trouvé qu'il se produit une corrosion appréciable du matériel, en particulier quand il est en acier. Ainsi, en maintenant les températures du gaz au-dessous du maximum, le matériel en acier peu coûteux peut être utilisé sans être sujet à une corrosion ou une attaque excessive par le chlore présent dans le HCl gazeux subissant le traitement. De plus, on a trouvé qu'à de plus hautes températures du gaz, il se produit une chloration thermique de nombreuses impuretés organiques dans le HCl gazeux. Les matières formées par cette chloration thermique peuvent être solides, ou ce peuvent être des liquides bouillant à haute température qui peuvent se déposer ou se condenser dans le système de compression.

Une fois le HCl gazeux comprimé à la pression de liquéfaction désirée, par exemple de 15 à 20 atmosphères, il est soumis à un fractionnement, par exemple à une distillation fractionnée, sous pression. Il y a lieu de noter que le HCl gazeux comprimé peut être introduit directement dans une colonne de fractionnement, ou si on le désire, peut être partiellement ou complètement condensé et introduit dans la colonne sous la forme d'un liquide ou d'un mélange vapeur-liquide.

Dans cette opération de distillation fractionnée, l'acide chlorhydrique gazeux sous pression est introduit dans la colonne de fractionnement et est mis en contact à contre-courant avec de l'acide chlorhydrique liquide. La quantité de cet acide chlorhydrique liquide avec laquelle l'acide chlorhydrique gazeux dans la colonne de fractionnement est mis en contact sera au moins celle suffisante pour permettre un reflux dans la colonne de distillation. Très commodément, le HCl liquide pour ce reflux peut être obtenu en condensant au moins une partie du produit HCl purifié obtenu par le procédé et en ramenant la portion ainsi condensée à la zone de fractionnement. En variante, évidemment, on peut utiliser un HCl liquide provenant de nombreuses autres sources.

La zone de fractionnement ou la colonne de distillation qu'on utilise peuvent être de types nombreux et divers, pourvu qu'elles comportent un nombre suffisant d'unités de transfert ou de plateaux pour effectuer le fractionnement et la purification désirés de l'acide chlorhydrique gazeux. Comme les températures du gaz qu'on traite sont maintenues au-dessous du point où il se produit une corrosion appréciable de l'appareil par le chlore, la colonne peut être en acier doux ou en acier faiblement allié. Avec de telles matières, une simple colonne à plateaux s'est révélée satisfaisante pour remplir les conditions exigées par le procédé et fournir la souplesse et les conditions opératoires désirées.

En général, le nombre d'unités de transfert

ou de plateaux théoriques nécessaires dans la colonne dépendra de la nature et de la concentration des impuretés dans le HCl gazeux qu'on traite, de la pureté désirée dans le produit HCl, de la nature du résidu de distillation ou du courant liquide à décharger de la colonne, etc. Comme le chlore et tous les composés organiques chlorés et composés inorganiques chlorés ont des températures d'ébullition au-dessus de celle de l'acide chlorhydrique liquide, ces impuretés sont éliminées avec le résidu de distillation de la colonne de distillation fractionnée. De plus, si l'acide chlorhydrique recueilli comme produit de tête de la colonne contient des gaz non condensables comme l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, etc., une liquéfaction ultérieure de l'acide chlorhydrique purifié permettra la séparation de ces matières.

Quand l'acide chlorhydrique gazeux est introduit dans la colonne de fractionnement et que des conditions de reflux sont maintenues dans la zone de fractionnement de la colonne, on obtient dans la partie inférieure de la zone ou colonne de fractionnement une portion liquide qui contient la quasi-totalité des impuretés de l'acide chlorhydrique gazeux. D'une façon générale, on a trouvé avantageux de munir la colonne de distillation ou de fractionnement d'un moyen de chauffage ou d'un rebouilleur dans lequel la portion liquide ou le résidu de la colonne de fractionnement est introduit d'une manière pratiquement continue. Dans le réchauffeur ou rebouilleur, cette portion liquide est au moins partiellement vaporisée et la vapeur est réintroduite dans la colonne de fractionnement ou de distillation et passée de bas en haut à travers cette colonne de la même manière que l'acide chlorhydrique gazeux qui est introduit dans la colonne. De cette manière, on obtient une séparation plus complète de l'acide chlorhydrique gazeux et des impuretés qu'il contient et on trouve qu'il se produit très peu de perte de l'acide chlorhydrique du système, avec comme conséquence de hauts rendements opératoires.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, on a trouvé qu'il est avantageux que la quantité des matières organiques liquides obtenues dans la partie inférieure de la zone de fractionnement et passées dans la partie rebouilleur représente au moins environ 0,1 % du poids de l'acide chlorhydrique gazeux qu'on traite, et de préférence qu'elle soit comprise entre environ 0,2 et environ 5 % du poids de cet acide chlorhydrique. Cette fraction de matières liquides provenant de la partie inférieure de la zone de fractionnement s'est révélée jouer le rôle de purge efficace pour enlever certaines des impuretés qui n'ont pas été complètement éliminées dans la partie traitement préalable du procédé, en particulier l'eau. Comme on l'a indiqué, il

peut être avantageux d'ajouter des matières organiques chlorées à points d'ébullition assez bas, comme le tétrachlorure de carbone, le trichloréthylène, le perchloro-éthylène, etc., dans la zone de chauffage ou le rebouilleur quand la quantité de matières liquides introduites dans le rebouilleur à partir de la colonne de distillation n'est pas au moins environ 0,1 % du poids du HCl gazeux qu'on traite.

A partir de la partie rebouilleur de l'équipement de fractionnement, on peut si on le désire se débarrasser du mélange liquide de chlore et de matières organiques. En variante, le chlore peut être extrait des composés organiques du mélange dans une seconde colonne ou un évaporateur auxiliaire. En général, dans ce cas, on peut se débarrasser de la portion organique obtenue. Si on le désire, le chlore extrait des matières organiques peut être réintroduit dans le courant d'alimentation en chlore de la réaction de chloration organique par laquelle on obtient l'acide chlorhydrique impur comme sous-produit.

En soumettant l'acide chlorhydrique gazeux introduit dans la zone de fractionnement à des conditions de reflux en le faisant passer à contre-courant d'acide chlorhydrique liquide, on obtient dans la partie supérieure de la zone de fractionnement ou de la tour de distillation un acide chlorhydrique gazeux très purifié. On trouve que ce HCl gazeux ne contient pas plus d'environ 50 parties par million d'eau, moins d'environ 1 % de chlore (de 1 % à 20 % de la quantité initialement présente), moins d'environ 100 parties par million d'impuretés organiques et pas plus d'environ 50 parties par million d'impuretés inorganiques. En utilisant des plateaux supplémentaires, la teneur en chlore peut même être réduite encore, à moins d'environ 100 parties par million. On a trouvé que pratiquement la seule impureté pouvant être présente dans l'acide chlorhydrique impur qu'on traite qui n'est pas éliminée par le procédé de la présente invention est l'anhydride carbonique. En général, cette matière distille en même temps que l'acide chlorhydrique dans la zone de fractionnement, et par conséquent, elle n'est pas éliminée. Habituellement, toutefois, l'anhydride carbonique est normalement présent seulement en quantités assez petites et il est généralement considéré comme une impureté relativement inoffensive dans l'acide chlorhydrique gazeux.

Comme on l'a mentionné précédemment, le produit acide chlorhydrique gazeux purifié obtenu au sommet de la zone de fractionnement peut, si on le désire, être au moins partiellement condensé pour fournir l'acide chlorhydrique liquide nécessaire pour le reflux dans la colonne de fractionnement. Bien que dans certains cas on puisse condenser la totalité de l'acide chlorhydrique gazeux purifié, comme

par exemple quand on désire un produit liquide, ou une séparation des gaz non condensables, la quantité de HCl gazeux qui est condensée est généralement celle qui est nécessaire pour le reflux, le reste étant enlevé comme produit gazeux. Le rapport en poids entre le reflux et le produit gazeux peut être compris entre environ 0,1:1 et environ 5:1, bien que souvent on puisse utiliser des rapports non compris entre ces limites, suivant les conditions opératoires particulières utilisées.

Après la condensation partielle du HCl gazeux purifié, le gaz non condensé qui reste, toujours sous une pression comprise de préférence entre environ 15 et environ 20 atmosphères, est recueilli comme produit purifié et peut être utilisé ensuite dans de nombreux procédés industriels. De préférence, toutefois, avant que le produit gazeux ne soit recueilli, il est passé, toujours sous pression, au compresseur dans lequel on le laisse se détendre et absorber de la chaleur, refroidissant ainsi le HCl gazeux impur obtenu comme sous-produit qui subit une compression.

La figure unique du dessin est un diagramme schématique d'un mode de mise en œuvre préféré du procédé de la présente invention. Comme on le voit sur ce dessin, l'acide chlorhydrique brut, contenant diverses impuretés mentionnées précédemment, est soumis à un traitement préalable dans lequel la quasi-totalité de l'eau, ainsi que des quantités appréciables d'impuretés organiques, sont enlevées de l'acide chlorhydrique. Comme on l'a indiqué, ce traitement préalable comporte de préférence une compression partielle du HCl gazeux à une pression comprise entre environ 1 et environ 4 atmosphères, suivie d'un refroidissement du gaz pour condenser l'eau et les autres impuretés présentes et pour former un brouillard dans le HCl gazeux. Ensuite, le brouillard est de préférence séparé en faisant passer le gaz à travers un dispositif d'enlèvement des buées du type à collision. Après le traitement préalable, le HCl gazeux est encore comprimé, de préférence à une pression comprise entre environ 3 ou 4 et environ 30 atmosphères. Le gaz ainsi comprimé est ensuite passé dans une tour de distillation dans laquelle on effectue un fractionnement dans des conditions de reflux tout en maintenant toujours le gaz sous pression. La tour de distillation est munie d'un rebouilleur dans lequel la portion liquide ou le résidu de la zone de distillation est introduit, chauffé pour effectuer une vaporisation au moins partielle, la portion non vaporisée étant passée à un évaporateur dans lequel le chlore est séparé de la portion organique de la matière. La tour de distillation ou de fractionnement est munie aussi d'un condenseur, à travers lequel on peut faire passer au moins une partie du produit HCl gazeux purifié de façon à fournir une quan-

tité suffisante de HCl liquide, comme nécessaire pour le reflux dans la tour. Le reste du HCl gazeux est alors recueilli comme produit gazeux purifié. En variante, comme on l'a représenté en pointillé, le produit gazeux, toujours sous pression, peut être ramené dans le compresseur dans lequel on le laisse se détendre, de préférence en contact indirect avec le gaz qui est comprimé, de façon à refroidir ce dernier. L'effet de refroidissement du produit gazeux comprimé peut être utilisé à une partie quelconque de la compression, par exemple avant ou après la compression ou pour un refroidissement entre étages. Après détente, le HCl gazeux purifié est recueilli comme produit gazeux du présent procédé.

En résumé, l'appareil utilisé pour la mise en œuvre du procédé de la présente invention comprend 1° un dispositif convenable de traitement préalable et de dessiccation pour enlever l'eau et les impuretés organiques gênantes du HCl gazeux brut, 2° un compresseur, et 3° une colonne de fractionnement munie d'un rebouilleur et d'un condenseur, ce condenseur fournissant le reflux de HCl liquide pour la colonne. De plus, quand on désire une mise en œuvre pratiquement automatique et continue du procédé, on prévoit aussi les instruments convenables de contrôle automatique nécessaires pour une opération continue sans à-coups.

*Exemple.* — Pour illustrer le présent procédé, on donne l'exemple suivant dans lequel on purifie un acide chlorhydrique obtenu comme sous-produit dans la chloration du pentane. On trouve que les impuretés dans cette matière ont la composition moyenne suivante :

Gaz non condensables ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$ ) : moins d'environ 0,5 % en volume.

Eau : de 0,015 à 0,25 % en poids.

Constituants organiques :

Tétrachlorure de carbone : de 0,25 à 2,05 % en poids ;

Tétrachloro-éthylène : de 0 à 1,0 % en poids.

Des quantités moindres de trichloréthylène, d'hexachlorocyclopentadiène et d'octachlorocyclopentène sont également présentes. Un courant de ce gaz sous-produit est introduit dans la partie traitement préalable du procédé comme décrit ci-dessus. Cette partie du procédé comprend une turbine du type Naah dans laquelle le gaz est comprimé à une pression relative d'environ 2,5 kg/cm<sup>2</sup> et une tour de lavage dans laquelle le gaz comprimé est introduit et lavé à contre-courant par de l'hexachlorobutadiène maintenu à une température comprise dans l'intervalle approximatif de -10 à 0°C. Ensuite, le gaz est passé à travers un dispositif d'enlèvement des buées du type à collision, qui utilise un tampon filtrant de fibres de silicate d'aluminium. Le gaz ainsi traité est ensuite comprimé dans un compres-



seur à trois étages à une pression opératoire d'environ 17,5 kg/cm<sup>2</sup>. Un refroidissement entre étages est prévu dans le compresseur pour enlever la chaleur de compression et pour maintenir la température maximale du gaz au-dessous de 130 °C environ. Le refroidissement du gaz après l'étape final de compression est obtenu par contact indirect entre le gaz comprimé et le produit gazeux en cours de détente obtenu dans le procédé.

Le gaz comprimé, à une température d'en-

viron 25 à 30 °C, est ensuite introduit sur un plateau choisi d'une colonne de fractionnement en acier à 12 plateaux, du type à plateaux à calottes. On fait fonctionner la colonne dans des conditions de régime stable pendant une période de seize heures environ, après quoi on prélève une série d'échantillons pour mesurer l'efficacité de la purification du HCl. Un résumé des résultats obtenus dans cinq de ces essais est donné dans le tableau suivant.

TABLEAU

## Fractionnement de l'acide chlorhydrique liquide

Numéro de l'essai	1	2	3	4	5
Chlore dans la charge, % en poids ....	2,9	9,7	4,9	1,0	2,9
Alimentation (position du plateau) (1)	9	5	5	3	0 (2)
Débit d'alimentation en gaz, kg/h ....	45,4	60,8	42,2	43,5	57,0
Reflux de HCl liquide, kg/h ....	32,2	34,5	53,5	44,4	39,0
Produit gazeux enlevé, kg/h ....	44,0	53,1	39,5	43,1	58,6
Chlore dans le produit gazeux, % en poids .....	0,640	0,775	0,262	0,200	0,040
Composés organiques dans le produit, % en poids .....	0,0086	0,0100	0,0104	0,0156	—
Chlore dans le résidu :					
Cl <sub>2</sub>					
(— % en poids) .....	76	73,5	80	80	15
Cl <sub>2</sub> + HCl					
Composés organiques dans le résidu (3)					

(1) Au-dessus du plateau indiqué, en comptant vers le haut à partir du fond de la colonne de 12 plateaux.

(2) Charge introduite sous le plateau inférieur — rebouillir non chauffé.

(3) Durant toute la période de marche de cette unité, toutes les matières organiques déchargées du fond de la colonne sont débarrassées de chlore et de HCl dans une colonne auxiliaire, pesées, recueillies en lots convenables et analysées.

La quantité se monte de 2 à 3 % du poids du gaz introduit, et ces matières comprennent d'environ 40 à 60 % de CCl<sub>4</sub>; de 15 à 40 % de C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>; de 0 à 26 % de C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> ainsi que de C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> et des proportions assez faibles de C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub> provenant du liquide de lavage. Un peu de chloration du C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (en C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) et du C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (en C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>) se produit dans le compresseur et dans la colonne.

On voit par ces résultats que grâce au procédé de la présente invention, on obtient une séparation extrêmement efficace entre l'acide chlorhydrique gazeux et les impuretés qu'il contient, et qu'on obtient un produit HCl très purifié. Il y a lieu de noter que, évidemment, la partie fractionnement du procédé n'a pas besoin d'être conduite dans une colonne à plateaux à calottes, car une séparation et un fractionnement convenables peuvent être obtenus aussi en utilisant d'autres colonnes garnies, des colonnes à plateaux-tamias, etc.

On obtient des séparations encore meilleures, avec des teneurs en chlore allant jusqu'à moins de 100 parties par million par exemple, quand on utilise plus de plateaux dans la colonne.

Exemple 2. — On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant un acide chlorhydrique obtenu comme sous-produit dans la chloration du pentane, qui contient environ 17,1 % en poids de chlore, moins d'environ

1 % en poids de gaz non condensables (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et environ 4,2 % en poids de composés organiques chlorés, comprenant du tétrachlorure de carbone, du trichloréthylène, du tétrachloro-éthylène, du pentachloro-éthane, de l'hexachloro-éthane, de l'hexachlorocyclopentadiène, de l'octachlorocyclopentène, etc.

On introduit ce gaz dans la partie de traitement préalable du procédé à un débit d'environ 1 169 kg/h (1 027 kg/h de HCl, 82 kg/h de Cl<sub>2</sub>, 49 kg/h de composés organiques et environ 11 kg/h de gaz non condensables). On comprime le gaz d'une pression relative d'environ 0,7 kg/cm<sup>2</sup> à une pression relative d'environ 2,5 kg/cm<sup>2</sup> et on le fait passer de bas en haut à travers un appareil de lavage et de refroidissement garni dans lequel il est lavé à contre-courant par un liquide organique préalablement condensé à partir d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux obtenu comme sous-produit. Le gaz, à une température d'environ — 10 °C, est ensuite passé à travers un dispositif d'enlèvement des buées comme à l'exemple 1, puis dans un compresseur à deux étages. Dans le compresseur, la pression du gaz est portée d'environ 2,5 à environ 8,4 kg/cm<sup>2</sup> dans le premier étage et d'environ 8,4 à environ 17,5 kg/cm<sup>2</sup> dans le second étage. On effectue un refroidissement entre les étages et le gaz comprimé obtenu après le second

étage est refroidi à environ 10 °C par passage à travers un échangeur de chaleur refroidi par le produit gazeux purifié qui se détend, comme à l'exemple 1.

Le gaz ainsi comprimé et refroidi est introduit dans l'espace des vapeurs au-dessus du quatrième plateau d'une colonne de fractionnement à plateaux de barbotage comportant 22 plateaux et construite en acier doux. L'acide chlorhydrique gazeux est passé de bas en haut à travers la colonne en contact à contre-courant avec un reflux d'acide chlorhydrique liquide, réalisé à un débit d'environ 1 293 kg/h en condensant, à environ -13 °C, une portion du produit gazeux anhydride purifié obtenu au sommet de la colonne. Ce produit gazeux, qui est obtenu à raison d'environ 1 003 kg/h, après élimination de la portion à condenser comme reflux, se révèle contenir seulement environ 140 parties par million, en poids, de  $\text{Cl}_2$ , moins de 100 parties par million en poids de composés organiques et moins d'environ 1 % en poids de gaz non condensables. Ce produit acide chlorhydrique purifié, sous une pression relative d'environ 17,5 kg/cm<sup>2</sup>, est ensuite passé à l'échangeur de chaleur pour le second étage du compresseur dans lequel il est détendu à une pression relative d'environ 3,5 kg/cm<sup>2</sup> pour refroidir le gaz comprimé venant du compresseur. Ensuite, l'acide chlorhydrique purifié est disponible comme produit du procédé. En variante, évidemment, le gaz purifié sous une pression relative de 17,5 kg/cm<sup>2</sup> pourrait être condensé pour effectuer l'élimination de la quasi-totalité des impuretés incondensables, puis recueilli sous la forme d'un acide chlorhydrique liquide anhydride purifié. Le résidu obtenu dans la colonne de fractionnement est détendu à une pression relative d'environ 3,5 kg/cm<sup>2</sup> et passé ensuite à travers un évaporateur ou un rectificateur pour séparer  $\text{Cl}_2$ . On trouve que les vapeurs venant de l'évaporateur contiennent environ 88 % en volume de  $\text{Cl}_2$  et environ 6 % en poids de chloroforme.

Une séparation satisfaisante correspondante est réalisée quand le HCl chargé comprend d'environ 1 à 25 % de HF, comme celui obtenu comme sous-produit de la fluoration d'hydrocarbures chlorés dans la production de fluoro-chloro-hydrocarbures comme les fréons.

Il est évident que l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre décrits, et que toutes variantes peuvent y être apportées.

#### RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Un procédé de purification de l'acide chlorhydrique gazeux contenant de l'eau et des impuretés organiques et/ou inorganiques, qui consiste à enlever de l'acide chlorhydrique gazeux la quasi-totalité de l'eau et au moins

la portion des impuretés organiques et/ou inorganiques qui se solidifiera lors de la compression de l'acide chlorhydrique gazeux à une pression de liquéfaction, à comprimer le gaz ainsi traité à une pression de liquéfaction convenable d'au moins 3 atmosphères environ, à introduire le gaz ainsi comprimé sous pression dans une zone de fractionnement, à mettre le gaz en contact à contre-courant dans la zone de fractionnement avec de l'acide chlorhydrique liquide, à maintenir des conditions de reflux dans la zone de fractionnement, à former une fraction liquide contenant les impuretés ayant un point d'ébullition au-dessus de celui de l'acide chlorhydrique, fraction qui est enlevée d'une façon à peu près continue d'une partie inférieure de la zone de fractionnement, et à former un produit acide chlorhydrique purifié, pratiquement exempt d'impuretés bouillant à d'assez hautes températures, produit qui est recueilli à partir d'une portion supérieure de la zone de fractionnement.

2° Des modes de mise en œuvre de ce procédé présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. La température de l'acide chlorhydrique gazeux est maintenue au-dessous de 150 °C environ ;

b. La température de l'acide chlorhydrique gazeux ne dépasse pas sensiblement 130 °C environ au cours de toute l'opération ;

c. L'enlèvement de l'eau et des impuretés organiques et inorganiques solidifiables est effectué en comprimant le gaz contenant ces impuretés à une pression comprise entre environ 1 et environ 4 atmosphères, en refroidissant le gaz ainsi comprimé à une température ne descendant pas sensiblement au-dessous de -10 °C environ, de façon que l'eau et des quantités notables des impuretés organiques et inorganiques soient condensées pour former un brouillard dans le gaz, et à séparer ensuite le brouillard du gaz ;

d. On sépare le brouillard du gaz en faisant passer le gaz à travers un dispositif d'enlèvement des buées du type à collision ;

e. L'acide chlorhydrique gazeux qui est traité contient de l'acide fluorhydrique comme impurété.

3° Un procédé de purification de l'acide chlorhydrique gazeux contenant de l'eau, du chlore et des impuretés organiques et inorganiques, qui consiste à comprimer le gaz à une pression comprise entre environ 1 et environ 4 atmosphères, à faire passer le gaz ainsi comprimé en contact à contre-courant avec un milieu de refroidissement liquide, de façon que le gaz soit refroidi à une température comprise entre environ -10 et environ 0 °C et que des quantités importantes de l'eau et des impuretés organiques et inorganiques soient conden-

sées dans le courant de gaz, à faire passer l'acide chlorhydrique gazeux ainsi refroidi à travers un séparateur de brouillard du type à collision pour enlever la quasi-totalité des impuretés condensées du gaz afin de produire un acide chlorhydrique gazeux contenant moins d'environ 100 parties par million d'eau, à comprimer l'acide chlorhydrique gazeux ainsi obtenu à une pression de liquéfaction comprise entre environ 3 et environ 30 atmosphères, tout en maintenant la température du gaz durant la compression au-dessous de 150 °C environ, à introduire le gaz ainsi comprimé sous pression dans une zone de fractionnement, à réaliser un contact à contre-courant entre le gaz introduit dans la zone et l'acide chlorhydrique liquide tout en maintenant des conditions de reflux dans la zone de fractionnement, à obtenir dans la partie inférieure de la zone de fractionnement une fraction liquide qui contient la quasi-totalité des impuretés ayant un point d'ébullition au-dessus de celui de l'acide chlorhydrique, à vaporiser au moins une partie de la fraction liquide ainsi obtenue et à faire passer la vapeur ainsi obtenue à travers la zone de fractionnement concurremment avec l'acide chlorhydrique gazeux, et à recueillir de la partie supérieure de la zone de fractionnement un produit acide chlorhydrique purifié pratiquement exempt d'impuretés ayant un point d'ébullition au-dessus de celui de l'acide

chlorhydrique.

4° Des modes de mise en œuvre de ce procédé présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. La pression de liquéfaction à laquelle le gaz est comprimé est comprise entre environ 15 et environ 20 atmosphères ;

b. L'acide chlorhydrique liquide passé à contre-courant de l'acide chlorhydrique gazeux dans la zone de fractionnement est obtenu en condensant au moins une portion du produit acide chlorhydrique purifié obtenu dans la zone de fractionnement ;

c. La teneur en composés organiques de l'acide chlorhydrique gazeux comprimé est réglée entre environ 0,1 et environ 5 % du poids de l'acide chlorhydrique gazeux, avant l'introduction du gaz comprimé dans la zone de fractionnement ;

d. Le produit acide chlorhydrique purifié, sous pression, est détendu en contact indirect avec l'acide chlorhydrique gazeux subissant une compression de façon à refroidir ce dernier pour maintenir la température du gaz comprimé au-dessous de 130 °C environ.

Société dite : HOOKER CHEMICAL CORPORATION

Par procuration :

P. RÉCINBEAU & J. CORNE

N° 1.417.388

Société dite :  
Hooker Chemical Corporation

Pl. unique

